

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017777

International filing date: 30 November 2004 (30.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-037441  
Filing date: 13 February 2004 (13.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

02.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    2 月 1 3 日  
Date of Application:

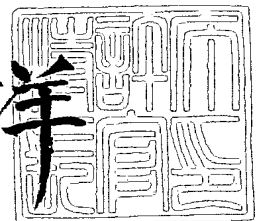
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 0 3 7 4 4 1  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 4 - 0 3 7 4 4 1 ]

出      願      人                      独 立 行 政 法 人 科 学 技 術 振 興 機 構  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    1 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 A241P29  
【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特許出願  
【提出日】 平成16年 2月13日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 21/20  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府豊中市宮山町 1 - 1 0 - 1 2 モンテローザ宮山 2 0 7  
    【氏名】 伊藤 正  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府茨木市東奈良 3 - 2 - 1 7 ヴィルヌーブ 2 0 1  
    【氏名】 芦田 昌明  
【特許出願人】  
    【識別番号】 503360115  
    【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構  
【代理人】  
    【識別番号】 100080034  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 原 謙三  
    【電話番号】 06-6351-4384  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003229  
    【納付金額】 21, 000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0316432

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

イオン性単結晶からなる基板上に形成されたⅠ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜であって、上記Ⅰ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜は、上記基板上に形成された、上記基板と上記Ⅰ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜との格子定数の相違による歪みを緩和するためのバッファ層上に、電子線を照射しながら形成されてなることを特徴とするⅠ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜。

**【請求項 2】**

上記Ⅰ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜は、電子線を照射しながら形成された層と、電子線を照射せずに形成された層とからなることを特徴とする請求項 1 に記載のⅠ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜。

**【請求項 3】**

上記Ⅰ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜の膜厚は、内部電場が共鳴的に増大する膜厚であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のⅠ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜。

**【請求項 4】**

上記Ⅰ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜は、上記基板面に垂直な方向から見て、電子線を照射しながら形成された領域と、電子線を照射されずに形成された領域とを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のⅠ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜。

**【請求項 5】**

上記Ⅰ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜は、CuCl 薄膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のⅠ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜。

**【請求項 6】**

上記Ⅰ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜は、ハロゲン化金属半導体薄膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のⅠ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜。

**【請求項 7】**

イオン性単結晶からなる基板上に形成されるⅠ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜の製造方法であって、

上記基板上に、上記基板と上記Ⅰ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜との格子定数の相違による歪みを緩和するためのバッファ層を形成する工程と、

上記バッファ層上に、上記Ⅰ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜を、電子線を照射しながら形成する工程とを含むことを特徴とするⅠ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜の製造方法。

**【請求項 8】**

上記Ⅰ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜の一部の層は、電子線を照射しながら形成し、上記Ⅰ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜の残りの層は、電子線を照射せずに形成することを特徴とする請求項 7 に記載のⅠ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜の製造方法。

**【請求項 9】**

形成するⅠ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜の膜厚に応じて、電子線を照射しながら形成する部分の膜厚と、電子線を照射せずに形成する部分の膜厚とを決定することを特徴とする請求項 8 に記載のⅠ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜の製造方法。

**【請求項 10】**

上記Ⅰ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜の膜厚を、内部電場が共鳴的に増大する膜厚とすることを特徴とする請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載のⅠ-ⅤⅡ族半導体単結晶薄膜の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】I-VII族半導体単結晶薄膜およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、I-VII族半導体単結晶薄膜およびその製造方法に関するものであり、特に、単結晶成長時に電子線を照射することにより、平坦性および結晶性の高いI-VII族半導体単結晶薄膜を製造する方法およびその方法によって製造されたI-VII族半導体単結晶薄膜に関するものである。

【背景技術】

【0002】

情報化社会の進展に伴い、高速な通信が可能な技術として、光通信技術が注目されている。また、光通信技術において、さらなる高速化を図った次世代光通信技術が研究されている。

【0003】

光通信技術において、さらなる高速化を図るためには、従来の光スイッチよりもさらに高速な超高速光スイッチが不可欠である。そして、このような超高速光シャッターを実現するためには、光学非線形性が大きく、応答速度が速い物質を開拓することが重要である。

【0004】

ここで、光学非線形性とは、光を照射することによって、物質の吸収係数や屈折率が変化する現象である。したがって、光学非線形性を有する物質に光を照射することによって、別の光がその物質を透過するのを阻害したり、方向を変えたりできる。すなわち、光学非線形性を有する物質を用いることにより、光で光を制御する全光スイッチを容易に構成することができる。

【0005】

しかしながら、従来知られている、非線形光学応答（光学非線形性）が大きい物質は、応答速度が遅いため、全光スイッチは実用化されていない。すなわち、全光スイッチを実現するためには、光学非線形性が大きく、応答速度が速い物質が必要である。

【0006】

このような、光学非線形性が大きく、応答速度が速い物質として、CuClなどのI-VII族半導体の光学特性が注目されてきた。すなわち、I-VII族の半導体（例えばCuCl）は、励起子のボーア半径が非常に小さく（約0.7 nm）、励起子の束縛エネルギーが非常に大きい（約200 meV）ことから、安定した励起子状態が得られ、電場や励起子の閉じ込め効果による光学非線形性の増大が期待できるので、その光学特性が広く研究されてきた（非特許文献1参照）。

【0007】

例えば、非特許文献2および3では、ガラス媒質やNaCl媒質中にCuCl単結晶を微粒子の形で埋め込み、その光学特性を研究されている。また、非特許文献4～7では、NaCl（001）基板、CaF<sub>2</sub>（111）基板、GaP（110）基板、MgO（001）基板など、さまざまな基板を用いてCuClのエピタキシャル成長が試みられ、その表面モフォロジー（表面形態）や光学特性が調べられている。

【0008】

また、近年では、ナノレベルの平坦性を有するCuCl薄膜（CuClナノ構造）において、内部電場が特定のサイズ（膜厚26 nm）で共鳴的に増大し、大きな光学非線形性をもたらすことが理論的に予測されている（非特許文献8参照）。すなわち、電子と結合した光の波長は結晶中で大変短くなり、ナノメートルスケールの膜厚でも干渉を起こし、その干渉の結果、上記特定の膜厚付近で内部電場が増大することが予測されている。なお、内部電場が共鳴的に増大する膜厚は、物質に固有であり、電子的共鳴順位の寄与、あるいは誘電率の値によって決まると考えられる。

【0009】

以上のような背景から、CuClなどのI-VII族の半導体において、平坦性および結晶性の高い単結晶薄膜を製造する技術が求められている。

【非特許文献1】S.Yano, T.Goto, and T.Itoh, J.Appl.Phys.79 (1996) p.8216

【非特許文献2】A.Ekimov, Al.L.Efros, and A.A.Onushchenko, Solid State Commun.56 (1985) p.921

【非特許文献3】T.Itoh, Y.Iwabuchi and M.Kataoka, Phy.Stat.Sol.B145 (1988) p.567

【非特許文献4】G.R.Olbright and N.Peyghambarian, Solid State Commun.58 (1986) p.337

【非特許文献5】R.S.Williams, D.K.Shuh and Y.Segawa, J.Vac.Sci.Technol.A6 (1988) p.337

【非特許文献6】A.Kahn, S.Ahsan, W.Chen and M.Damas, Phys.Rev.Lett.68 (1992) p.3200

【非特許文献7】A.Yanase, Y.Segawa, Surf.Sci.278 (1992) L105

【非特許文献8】H.Ishihara, T.Amakata, K.Cho, Phys.Rev.B65, 2001, 035305

【非特許文献9】K.Cho, J.Phys.Soc.Jpn.55, 1986, p.4113

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、CuClなどのI-VII族の半導体は、ナノレベルの平坦性（ナノ構造）を有する単結晶薄膜を形成することが困難である。すなわち、CuClなどのI-VII族半導体の薄膜において、サイズ、形状、平坦性、励起子減衰定数を制御する技術は、従来実現されていない。

【0011】

例えば、ナノ構造作成技術としての分子線エピタキシー法（MBE法）は、III-V族半導体に対してはかなり確立されているものの、I-V族あるいはI-VII族半導体に関しては、未だ確立されていない。

【0012】

これは、III-V族半導体に比べて、I-V族あるいはI-VII族半導体は、イオン性が増すためである。つまり、イオン性単結晶の基板上に、イオン性半導体であるI-VII族半導体の、ナノメートル厚さの平坦な単結晶薄膜（平坦単結晶超薄膜）を作成するには、共有結合性の強いIII-V族半導体結晶成長とは異なる技術が必要である。

【0013】

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、平坦性および結晶性の高いI-VII族半導体単結晶薄膜およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明のI-VII族半導体単結晶薄膜は、上記の課題を解決するために、イオン性単結晶からなる基板上に形成されたI-VII族半導体単結晶薄膜であって、上記I-VII族半導体単結晶薄膜は、上記基板上に形成された、上記基板と上記I-VII族半導体単結晶薄膜との格子定数の相違による歪みを緩和するためのバッファ層上に、電子線を照射しながら形成されてなることを特徴としている。ここで、イオン性単結晶とは、イオン結晶（イオン結合からできている物質）や、サファイアや石英などの酸化物であって、単結晶の物質である。

【0015】

上記の構成によれば、電子線を照射しない従来の方法で形成されたI-VII族半導体単結晶薄膜に比べて、表面の平坦性および結晶性を大幅に向上させられる。これは、I-VII族半導体単結晶の成長時に電子線を照射することにより、成長中の薄膜が電子励起状態、すなわち共有結合状態（または共有結合に近い状態）を経るためであると考えられ

る。したがって、光学非線形性が大きく、反応速度が速い半導体薄膜を実現できる。

【0016】

また、上記の構成によれば、バッファ層によって、基板とⅠ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜との格子定数の相違による歪みを緩和することができ、さらに、上記バッファ層に欠陥を集中させることによって、Ⅰ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜の品質を向上させることができる。

【0017】

また、上記Ⅰ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜は、電子線を照射しながら形成された層と、電子線を照射せずに形成された層とからなる構成であってもよい。

【0018】

このように、電子線を照射しながら形成された層と、電子線を照射せずに形成された層とからなる構成においても、平坦性の高いCuCl薄膜を形成することができる。

【0019】

また、上記Ⅰ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜の膜厚は、内部電場が共鳴的に増大する膜厚であってもよい。

【0020】

Ⅰ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜において、内部電場が特定の膜厚で共鳴的に増大することが理論的に予測されている。すなわち、上記Ⅰ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜の膜厚を、内部電場が共鳴的に増大する膜厚とすることで、光学非線形性および反応速度が非常に大きいⅠ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜を実現できる。

【0021】

また、上記Ⅰ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜は、上記基板面に垂直な方向から見て、電子線を照射しながら形成された領域と、電子線を照射されずに形成された領域とを含んでいてもよい。

【0022】

この場合、表面状態の改質が施された部分と、表面状態の改質が施されていない部分とを作り分けることができる。すなわち、同一基板上に、特性の異なるⅠ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜を形成することができる。

【0023】

また、上記Ⅰ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜は、CuCl薄膜であってもよい。あるいは、上記Ⅰ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜は、ハロゲン化金属半導体薄膜であってもよい。

【0024】

これらのⅠ-ⅤⅠⅠ族の半導体は、励起子のボーア半径が非常に小さく、励起子の束縛エネルギーが非常に大きいことから、安定した励起子状態が得られる。また、電場や励起子の閉じ込め効果によって大きな光学非線形性を得られる。

【0025】

本発明のⅠ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜の製造方法は、上記の課題を解決するために、イオン性単結晶からなる基板上に形成されるⅠ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜の製造方法であって、上記基板上に、上記基板と上記Ⅰ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜との格子定数の相違による歪みを緩和するためのバッファ層を形成する工程と、上記バッファ層上に、上記Ⅰ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜を、電子線を照射しながら形成する工程とを含むことを特徴としている。

【0026】

上記の構成によれば、電子線を照射しないⅠ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜の製造従来に比べて、表面の平坦性および結晶性を大幅に向上させられる。したがって、光学非線形性が大きく、反応速度が速い半導体薄膜を実現できる。

【0027】

また、バッファ層によって、基板とⅠ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜との格子定数の相違による歪みを緩和することができ、さらに、上記バッファ層に欠陥を集中させることによって、Ⅰ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜の品質を向上させることができる。

## 【0028】

また、上記 I-VII 族半導体単結晶薄膜の一部は、電子線を照射しながら形成し、上記 I-VII 族半導体単結晶薄膜の残りの部分は、電子線を照射せずに形成してもよい。

## 【0029】

このように、電子線を照射しながら形成された層と、電子線を照射せずに形成された層とからなる構成においても、平坦性の高い CuCl 薄膜を形成することができる。

## 【0030】

また、形成する I-VII 族半導体単結晶薄膜の膜厚に応じて、電子線を照射しながら形成する部分の膜厚と、電子線を照射せずに形成する部分の膜厚とを決定してもよい。

## 【0031】

上記 I-VII 族半導体単結晶薄膜における表面の平坦性を向上させるためには、当該 I-VII 族半導体単結晶薄膜の膜厚に対する、電子線を照射しながら成長させる膜厚の最適値が存在する。したがって、形成する I-VII 族半導体単結晶薄膜の膜厚に応じて、電子線を照射しながら形成する部分の膜厚と、電子線を照射せずに形成する部分の膜厚とを決定することにより、上記 I-VII 族半導体単結晶薄膜における表面の平坦性をより向上させることができる。

## 【0032】

また、上記 I-VII 族半導体単結晶薄膜の膜厚を、内部電場が共鳴的に増大する膜厚としてもよい。

## 【0033】

この場合、光学非線形性および反応速度が非常に大きい I-VII 族半導体単結晶薄膜を実現できる。

## 【発明の効果】

## 【0034】

以上のように、本発明の I-VII 族半導体単結晶薄膜は、基板上に形成された、上記基板と上記 I-VII 族半導体単結晶薄膜との格子定数の相違による歪みを緩和するためのバッファ層上に、電子線を照射しながら形成されてなる。

## 【0035】

それゆえ、電子線を照射しない従来の方法で形成された I-VII 族半導体単結晶薄膜に比べて、表面の平坦性および結晶性を大幅に向上させられる。したがって、光学非線形性が大きく、反応速度が速い半導体薄膜を実現できる。

## 【0036】

また、バッファ層によって、基板と I-VII 族半導体単結晶薄膜との格子定数の相違による歪みを緩和することができ、さらに、上記バッファ層に欠陥を集中させることによって、I-VII 族半導体単結晶薄膜の品質を向上させることができる。

## 【0037】

本発明の I-VII 族半導体単結晶薄膜の製造方法は、上記基板上に、上記基板と上記 I-VII 族半導体単結晶薄膜との格子定数の相違による歪みを緩和するためのバッファ層を形成する工程と、上記バッファ層上に、上記 I-VII 族半導体単結晶薄膜を、電子線を照射しながら形成する工程とを含む。

## 【0038】

それゆえ、電子線を照射しない I-VII 族半導体単結晶薄膜の製造従来に比べて、表面の平坦性および結晶性を大幅に向上させられる。したがって、光学非線形性が大きく、反応速度が速い半導体薄膜を実現できる。

## 【0039】

また、バッファ層によって、基板と I-VII 族半導体単結晶薄膜との格子定数の相違による歪みを緩和することができ、さらに、上記バッファ層に欠陥を集中させることによって、I-VII 族半導体単結晶薄膜の品質を向上させることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0040】



## 【実施例 1】

本発明の実施例について、図 1～図 5 を用いて説明する。

図 1 は、本実施例にかかる I-VII 族半導体単結晶薄膜である CuCl 薄膜 1 が形成された基板 (CaF<sub>2</sub> (111) 基板 2 上) 2 の構成を示す断面図である。

この図に示すように、本実施例にかかる CuCl 薄膜 1 は、電子線を照射しながら形成された電子線照射膜 1a と、形成中に電子線を照射されていない電子線非照射膜 1b とからなる。また、CuCl 薄膜 1 は、CaF<sub>2</sub> (111) 基板 2 上に形成された CaF<sub>2</sub> buffer 層 (バッファ層) 3 上に形成されている。なお、CuCl および CaF<sub>2</sub> の結晶構造は、それぞれ閃亜鉛型構造、蛍石型構造と異なるが、両者の格子不整合は約 1% (CuCl、CaF<sub>2</sub> の格子定数はそれぞれ 0.5406 nm、0.5463 nm) と非常に小さい。このため、CuCl 薄膜は CaF<sub>2</sub> 基板上にエピタキシャル成長可能である。

## 【0041】

ここで、CuCl 薄膜 1 の製造方法について説明する。

まず、CaF<sub>2</sub> (111) 基板 2 を、650℃で 1 時間サーマルクリーニング (熱的洗浄) し、表面に付着している自然酸化膜などの不純物を除去した。

## 【0042】

次に、CaF<sub>2</sub> (111) 基板 2 を加熱して基板温度を 600℃とし、MBE 法によって膜厚 50 nm の CaF<sub>2</sub> バッファ層 3 を成長させた。なお、成長速度は 0.065 nm/s とした。

## 【0043】

このように形成した CaF<sub>2</sub> バッファ層 3 の表面には、反射高速電子線回折 (RHEED) パターンのストリークが鮮明に現れた。したがって、CaF<sub>2</sub> バッファ層 3 の表面は平坦である。

## 【0044】

次に、CaF<sub>2</sub> バッファ層 3 の成長を中断し (成長中断を行い)、基板温度を 180℃に下げた後、MBE 法によって、膜厚 13 nm の電子線照射膜 1a と、膜厚 52 nm の電子線非照射膜 1b とからなる膜厚 65 nm の CuCl 薄膜 1 を形成した。すなわち、CuCl 成長初期段階の 13 nm は、CuCl 薄膜 1 の形成面に電子線を照射しながら成長させ、その後電子線の照射を止めて残りの 52 nm を形成した。なお、CuCl 薄膜 1 の成長速度は、電子線照射膜 1a、電子線非照射膜 1b とともに、0.065 nm/s とした。

## 【0045】

以上のように形成した CuCl 膜 1 の特性を調べた結果を以下に示す。

図 2 は、CuCl 薄膜 1 の、原子間力顕微鏡 (AFM) 像である。また、図 3 は、電子線照射を行わない以外は、CuCl 薄膜 1 と同様の条件で形成した CuCl 薄膜の、AFM 像である。すなわち、図 3 は、CaF<sub>2</sub> (111) 基板 2 上に形成された CaF<sub>2</sub> バッファ層 3 上に、電子線を照射せずに基板温度 180℃、成長速度 0.065 nm/s で MBE 法によって形成された膜厚 65 nm の CuCl 膜の AFM 像である。

## 【0046】

図 3 に示すように、電子線照射を行わずに形成した CuCl 膜の表面は、深さ 150 nm 程度の溝や穴が多数存在していた。一方、図 2 に示すように、本実施例に係る CuCl 膜 1 は、表面に溝や穴が若干存在するものの、大部分は平坦であり、平坦な部分の凹凸は 2 nm 程度であった。すなわち、形成時に電子線を照射することにより、平坦性が非常に高い CuCl 薄膜 1 を得ることができた。

## 【0047】

次に、CuCl 膜 1 の反射スペクトルを測定した。なお、反射スペクトル測定には、ハロゲンランプを光源として用い、絶対温度 3.6 K の雰囲気中で測定した。図 4 は、CuCl 薄膜 1 の反射スペクトル測定結果 (図中、実線で表示) と、理論計算によって得られた CuCl 薄膜 1 の反射スペクトル (図中、破線で表示) とを示すグラフである。

## 【0048】

ここで、理論計算には、Z<sub>3</sub> (n=1) 励起子順位の寄与による ABC-Free 理論

を用いた（非特許文献9参照）。より詳細には、ABC-Free理論において、CuCl（活性）層/CuCl不活性層/CaF<sub>2</sub>層の3層構造を仮定し、測定結果と比較してフィッティングさせ、膜厚と減衰乗数を見積った。

#### 【0049】

図4に示すように、反射スペクトルの測定結果は、CuCl薄膜の共鳴部分（CuCl層）の膜厚を58nm、背面光学活性層（CuCl不活性層）の厚さを17nm、E<sub>T</sub>以下のエネルギー領域における減衰乗数を $\Gamma_0 = 0.1 \text{ meV}$ 、E<sub>T</sub>以上のエネルギー領域における減衰乗数は線形に増加し、3.215meVで6 $\Gamma_0$ になるとして計算した理論計算の結果とよく一致した。ここで、CuCl不活性層とは、基板とCuClとの間の格子不整合によって大きく歪みが生じたり、欠陥が多く生じている領域である。また、E<sub>T</sub>は共鳴が生じるエネルギー位置であり、理論によれば膜厚に依存している。また、減衰乗数は、吸収線の幅に相当するものである。

#### 【0050】

したがって、上記のように作成したCuCl薄膜1は、減衰乗数が小さく、光学的に良質なCuCl薄膜であったといえる。

#### 【0051】

次に、CuCl薄膜1に対して発光スペクトル測定を行った。なお、発光スペクトル測定については、He-Cdレーザー（励起波長325nm）を励起光源として用い、絶対温度3.6Kの雰囲気中で測定した。

#### 【0052】

図5（a）は、CuCl薄膜1に対して行った発光スペクトル測定の結果を示すグラフである。また、図5（b）は、電子線を照射せずに形成した膜厚65nmのCuCl薄膜の発光スペクトル測定結果を示すグラフである。

#### 【0053】

図5（b）に示すように、電子線照射を行っていないCuCl薄膜からは、束縛励起子によるシャープな発光ピークが1つだけ観測された。一方、図5（a）に示すように、CuCl薄膜1では、束縛励起子による発光ピーク（図中のBE<sub>65</sub>）の左側に、肩のような構造（図中のBE'<sub>65</sub>）が見られた。すなわち、電子線照射を行ったCuCl薄膜1では、束縛励起子による発光ピークBE<sub>65</sub>の低エネルギー側に、新たな束縛励起子のピークBE'<sub>65</sub>が現れた。これは、電子線照射によって形成される欠陥にトラップされる励起子によるものと考えられる。

#### 【0054】

以上のように、本実施例のCuCl薄膜1の製造方法によれば、電子線を照射しない従来の方法で形成されたCuCl薄膜では表面に数nm～数十nmの凹凸が生じていたのに対して、表面の粗さ（ラフネス）を2nm程度まで改善でき、良質の超平坦単結晶膜を形成できる。これは、CuCl単結晶の成長時に電子線を照射することにより、成長中の薄膜が電子励起状態、すなわち共有結合状態（または共有結合に近い状態）を経るためであると考えられる。

#### 【0055】

したがって、本実施例のCuCl薄膜1の製造方法によれば、結晶性および平坦性に優れたCuCl薄膜1を実現できるので、光学非線形性が大きく、反応速度が速い半導体薄膜を実現できる。このため、例えば、光で光を制御する全光スイッチを実現できる可能性がある。

#### 【0056】

##### 〔実施例2〕

本発明の他の実施例について、図6～図8を用いて説明する。

本実施例に係るCuCl薄膜（以下に示す6つの試料）は、実施例1のCuCl薄膜1と同様、CaF<sub>2</sub>（111）基板2上に形成された膜厚約50nmのCaF<sub>2</sub> buffer層（CaF<sub>2</sub>バッファ層）3上に形成されている。ただし、本実施例に係るCuCl薄膜の膜厚は、内部電場の共鳴増大が最も顕著に起こるとされている膜厚約30nmとした。

なお、製造方法については、CuCl 薄膜の膜厚が異なる他は、実施例 1 と同様の方法で形成した。

#### 【0057】

また、本実施例では、CuCl 薄膜の成長初期段階において、電子線を照射しながら成長させる膜厚（電子線照射膜厚）を、0 nm、6 nm、12 nm、15 nm、18 nm、30 nmとした6つの試料を作成した。

すなわち、電子線を照射せずに膜厚約 30 nmのCuClを形成したCuCl 薄膜10、電子線照射膜厚約 6 nmのCuCl 薄膜11、電子線照射膜厚約 12 nmのCuCl 薄膜12、電子線照射膜厚約 15 nmのCuCl 薄膜13、電子線照射膜厚約 18 nmのCuCl 薄膜14、膜厚約 30 nmすべてについて電子線を照射しながら形成したCuCl 薄膜15を作成した。

#### 【0058】

このように形成したCuCl 薄膜10～15について、表面を原子間力顕微鏡で観察した。電子線を照射せずに形成したCuCl 薄膜10の表面は、表面の凹凸は80 nm程度であり、平坦な部分が存在しなかった。

#### 【0059】

電子線照射膜厚がそれぞれ6 nm、12 nm、15 nmのCuCl 薄膜11、12、13の表面は、平坦な部分の凹凸が2 nm程度であり、溝や穴の深さは深いもので40 nm程度であった。なお、CuCl 薄膜11～13では、電子線照射膜厚が増加するほど、平坦な部分が増加し、溝や穴の密度も除々に小さくなっていった。

#### 【0060】

また、電子線照射膜厚が18 nm以上になると、試料表面の溝や穴の密度は除々に大きくなっていった。

#### 【0061】

図6(a)～図6(c)に、電子線を照射しながら形成した膜厚が12 nm、15 nm、18 nmの試料（CuCl 薄膜12～14）の表面のAFM像を示す。

#### 【0062】

したがって、各CuCl 薄膜のAFM像の観察結果より、膜厚約 30 nmのCuCl 薄膜を作成するのに最適な電子線照射膜厚が存在することが明らかになった。そして、本実施例の成長条件では、最適な電子線照射膜厚は15 nmであることがわかった。

#### 【0063】

次に、電子線照射膜厚が15 nmのCuCl 薄膜13について、反射スペクトルを測定した。測定方法は、実施例 1 と同様である。図7に、実際の測定結果と、理論計算による反射スペクトルとを示す。なお、理論計算には、実施例 1 と同様、 $Z_3$  ( $n=1$ ) 励起子順位の寄与によるABC-Free理論を用いた。

#### 【0064】

図7に示すように、反射スペクトルの測定結果は、CuCl 薄膜の共鳴部分（CuCl 層）の膜厚を32 nm、背面光学活性層（CuCl 不活性層）の厚さを7 nm、 $E_T$  以下のエネルギー領域における減衰乗数を $\Gamma_0 = 0.1 \text{ meV}$ 、 $E_T$  以上のエネルギー領域における減衰乗数は線形に増加し、 $3.215 \text{ meV}$ で $44\Gamma_0$ になるとして計算した理論計算の結果とよく一致した。

#### 【0065】

したがって、CuCl 薄膜13は、減衰乗数が小さく、光学的に良質なCuCl 薄膜であったといえる。

#### 【0066】

次に、CuCl 薄膜13について、発光スペクトルを測定した。なお、測定方法は実施例 1 と同様である。図8(a)は、CuCl 薄膜13に対して行った発光スペクトル測定の結果を示すグラフである。また、図8(b)は、電子線を照射せずに形成した膜厚 30 nmのCuCl 薄膜の発光スペクトル測定結果を示すグラフである。

#### 【0067】

図 8 (b) に示すように、電子線照射を行っていない CuCl 薄膜からは、束縛励起子によるシャープな発光ピークが 1 つだけ観測された。一方、図 8 (a) に示すように、CuCl 薄膜 13 では、低エネルギー側に電子線照射によるピーク (図中の  $BE_{30}$ ) が現れ、その右側に肩のような構造 (図中の  $BE'_{30}$ ) をなす束縛励起子による発光ピークが見られた。

#### 【0068】

なお、実施例 1 における CuCl 薄膜 1 では、束縛励起子による発光ピーク  $BE_{65}$  の低エネルギー側に電子線照射による新たなピーク (肩のような構造)  $BE'_{65}$  が現れたのに対して、CuCl 薄膜 13 では、電子線照射によるピーク  $BE_{30}$  の高エネルギー側に束縛励起子による発光ピーク (肩のような構造)  $BE'_{30}$  が現れた。

#### 【0069】

このことは、CuCl 薄膜全体の膜厚に占める電子線照射膜厚の増加に伴って、電子線照射を行わない部分で形成される欠陥にトラップされる励起子よりも、電子線照射によって形成される欠陥にトラップされる励起子の割合が大きくなるためであると考えられる。

#### 【0070】

したがって、CuCl 薄膜全体の膜厚と電子線照射膜厚との比によって、束縛励起子のピークの強度が変化すると考えられる。このことは、CuCl 薄膜全体の膜厚と電子線照射膜厚とを決定する際の大きな指標となりうる。

#### 【0071】

以上のように、本実施例に係る CuCl 薄膜 13 の製造方法によれば、電子線を照射しない従来の方法で形成された CuCl 薄膜では表面に数 nm ~ 数十 nm の凹凸が生じていたのに対して、表面の粗さ (ラフネス) を 2 nm 程度まで改善でき、良質の超平坦単結晶膜を形成できる。すなわち、平坦性および結晶性に優れた膜厚約 30 nm の CuCl 薄膜を実現できる。

#### 【0072】

一方、CuCl 薄膜は、膜厚約 30 nm (より詳細には 26 nm) において内部電場の共鳴増大が最も顕著に起こることが、理論的に予測されている。したがって、本実施例に係る CuCl 薄膜 13 の製造方法によれば、光学非線形性および反応速度が非常に大きい CuCl 薄膜を実現することができる。また、CuCl 薄膜 13 を薄膜化することで、光導波路を作りこむこともできる。

#### 【0073】

なお、電子線照射によって現れる束縛励起子のピークの強度は、電子線照射を行わずに成長させた層の膜厚に対する、電子線を照射しながら成長させた層の膜厚の大きさによって変化する。したがって、必要とする CuCl 薄膜全体の膜厚に応じて、電子線を照射しながら成長させる層の膜厚を適宜変更することにより、より光学非線形性の大きい CuCl 薄膜を形成することができる。

#### 【0074】

また、本実施例では膜厚 30 nm の CuCl 薄膜 10 ~ 15 を形成したが、CuCl 薄膜の膜厚は、所望する厚さに調節すればよい。例えば、内部電場が理論的に最も増大するとされている膜厚 26 nm としてもよい。

#### 【0075】

また、上記の各実施例では、基板上の全域について電子線を照射してもよく、あるいは、電子線の照射位置を特定の位置に限定してもよい。すなわち、基板面に垂直な方向から見、一部の領域における CuCl 薄膜にのみ電子線を照射しながら形成し、残りの領域における CuCl 薄膜については電子線を照射せずに形成するようにしてもよい。この場合、表面状態の改質が行われた部分と、改質されていない部分とを、同一基板上で作り分けることができる。

#### 【0076】

また、上記したように、電子線を照射しながら形成された CuCl 薄膜と、電子線を照射されずに形成された CuCl 薄膜とでは、発光スペクトルのピーク位置が異なる。この

ことから、作成されたCuCl薄膜の情報を得ることができる（性質を推定することができる）。

**【0077】**

また、上記各実施例では、CaF<sub>2</sub> (111) 基板を用いているが、これに限るものではない。CaF<sub>2</sub> (111) に代えて、他のイオン性単結晶、すなわちイオン結晶（イオン結合からできている物質）であって単結晶（結晶性がよい）の物質からなる基板を用いてもよい。例えば、アルカリハライドなどのハロゲン化金属であってよい。あるいは、サファイアや石英などの酸化物からなる基板を用いてもよい。なお、CuClは紫外域（380nm～390nm）において光学応答を示す。このため、紫外域において透明な基板を用いることが、応用範囲を広げられるので好ましい。

**【0078】**

また、上記各実施例では、CaF<sub>2</sub> buffer層3を設けているが、必ずしもCaF<sub>2</sub> buffer層3を設ける必要はない。ただし、CaF<sub>2</sub> buffer層3を設けることにより、CaF<sub>2</sub> (111) 基板1とCuCl薄膜との格子不整合による歪みを吸収して歪みを緩和できる。また、CaF<sub>2</sub> buffer層3を設けることにより、欠陥はこの領域（CaF<sub>2</sub> buffer層3）に多く生じるので、CuCl薄膜の質を高めることができる。したがって、CaF<sub>2</sub> buffer層3を設けることが好ましい。なお、基板上に形成するバッファ層は、CaF<sub>2</sub>に限るものではないが、その上に作成される薄膜の格子定数とうまくマッチするものであることが好ましい。

**【0079】**

また、上記各実施例では、MBE法を用いてCaF<sub>2</sub> buffer層3およびCuCl薄膜を形成しているが、CaF<sub>2</sub> buffer層3およびCuCl薄膜の形成方法はこれに限るものではない。例えば、レーザーアブレーション法、プラズマCVD法など、気相成長法全般を用いることができる。これらの方法を用いる場合にも、電子線を照射しながら成膜することで、結晶表面の改質（平坦性、結晶性の工場）を行うことができる。

**【0080】**

また、上記各実施例では、イオン性が強い物質であるCuClを形成している。このような、イオン性の強い物質に電子線の照射によって電子を叩き出したり埋め込んだりすると、構成原子の持つ電子数が変わる。この際に、結合の様式がイオン性から共有結合性に変わることが考えられる。すなわち、上記各実施例によれば、電子線照射により原子間の結合性が変化し、その結果、超薄膜単結晶の平坦性・結晶性が改善する。

**【0081】**

また、上記各実施例では、I-VII族半導体単結晶薄膜として、CuCl薄膜を形成する場合を述べたが、これに限らず、上記した製造方法と略同様の方法により、例えば、ハロゲン化金属半導体などを作成することもできる。なお、この場合、形成するI-VII族半導体単結晶薄膜に応じて、膜厚、成膜温度、成長速度、成長法などの条件を適宜変更してもよい。なお、内部電場が共鳴的に増大する膜厚は物質に固有の値なので、形成するI-VII族半導体単結晶薄膜に応じて、全体の膜厚および電子線を照射しながら形成する膜厚を決定することが好ましい。

**【0082】**

本発明は上述した各実施例に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。

**【産業上の利用可能性】****【0083】**

本発明のI-VII族半導体単結晶薄膜は、平坦性および結晶性に優れ、光学非線形性が大きく、応答速度が速いので、光で光を制御する全光スイッチに適用できる。また、このような全光スイッチを光通信技術に適用することにより、従来よりも高速の光通信システムを実現できる。また、全光スイッチに限らず、光学非線形性を用いたあらゆる装置に適用できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0084】

【図1】本発明のⅠ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜が形成された基板の断面図である。

【図2】実施例1にかかるCuCl薄膜表面のAFM像である。

【図3】電子線照射を行わずに形成した膜厚65nmのCuCl薄膜表面のAFM像である。

【図4】実施例1にかかるCuCl薄膜の反射スペクトル測定結果および理論計算結果を示すグラフである。

【図5】(a)は、実施例1にかかるCuCl薄膜の発光スペクトル測定結果を示すグラフである。(b)は、電子線照射を行わずに形成したCuCl薄膜の発光スペクトル測定結果を示すグラフである。

【図6】(a)は全体の膜厚が約30nm、電子線照射膜厚12nmのCuCl薄膜表面のAFM写真である。(b)は、全体の膜厚が約30nm、電子線照射膜厚15nmのCuCl薄膜表面のAFM写真である。(c)は、全体の膜厚が約30nm、電子線照射膜厚18nmのCuCl薄膜表面のAFM写真である。

【図7】実施例2にかかるCuCl薄膜の反射スペクトル測定結果および理論計算結果を示すグラフである。

【図8】(a)は、実施例2に係るCuCl薄膜に対して行った発光スペクトル測定の結果を示すグラフである。(b)は、電子線を照射せずに形成した膜厚30nmのCuCl薄膜の発光スペクトル測定結果を示すグラフである。

## 【符号の説明】

## 【0085】

1、10～15 CuCl薄膜(Ⅰ-ⅤⅠⅠ族半導体単結晶薄膜)

1a 電子線照射膜

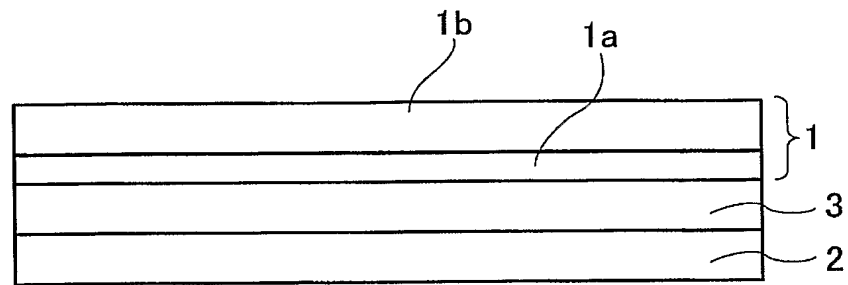
1b 電子線非照射膜

2 CaF<sub>2</sub>(111)基板(基板)

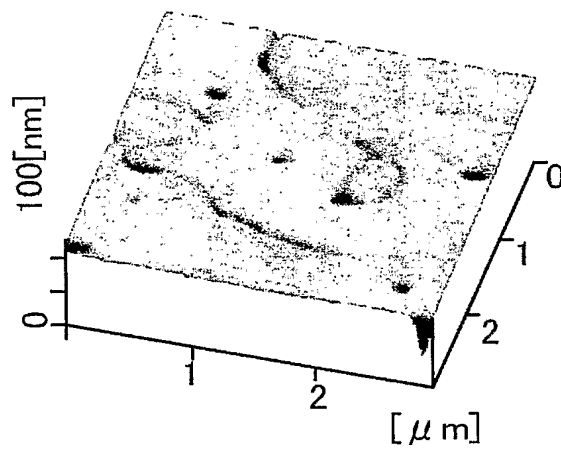
3 CaF<sub>2</sub>buffer層(バッファ層)

【書類名】 図面

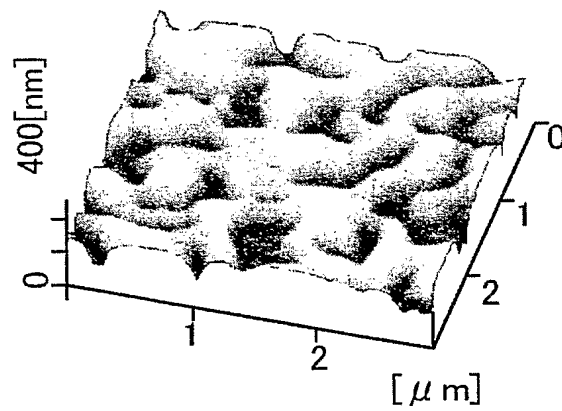
【図 1】



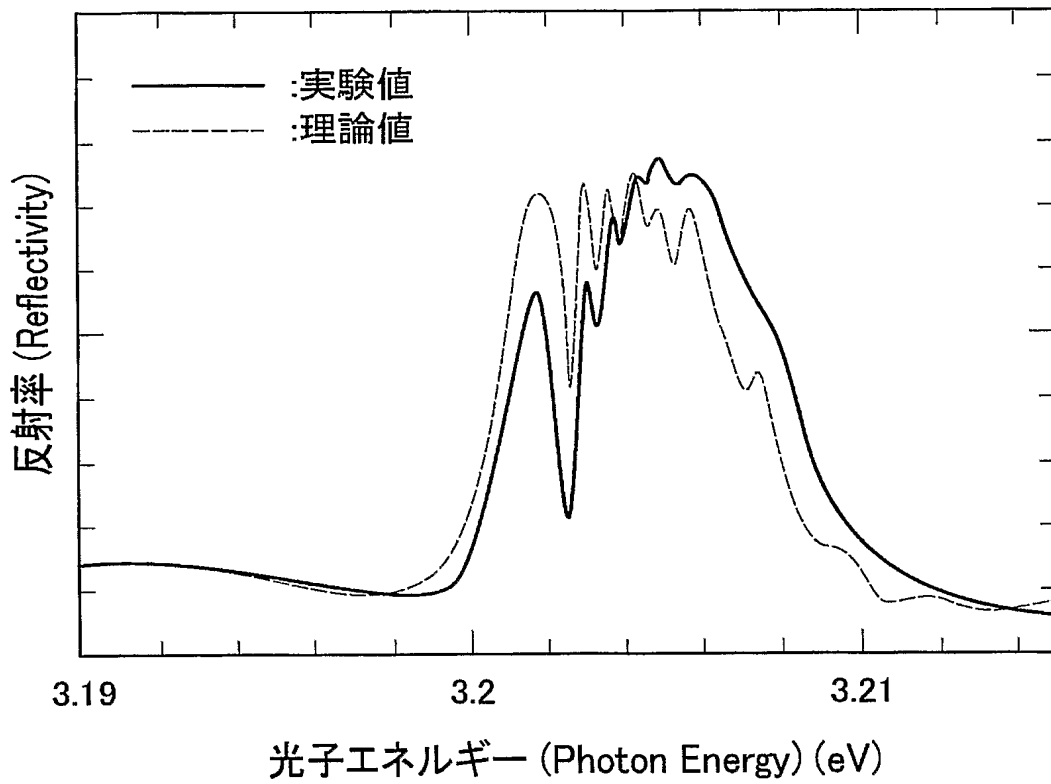
【図 2】



【図 3】



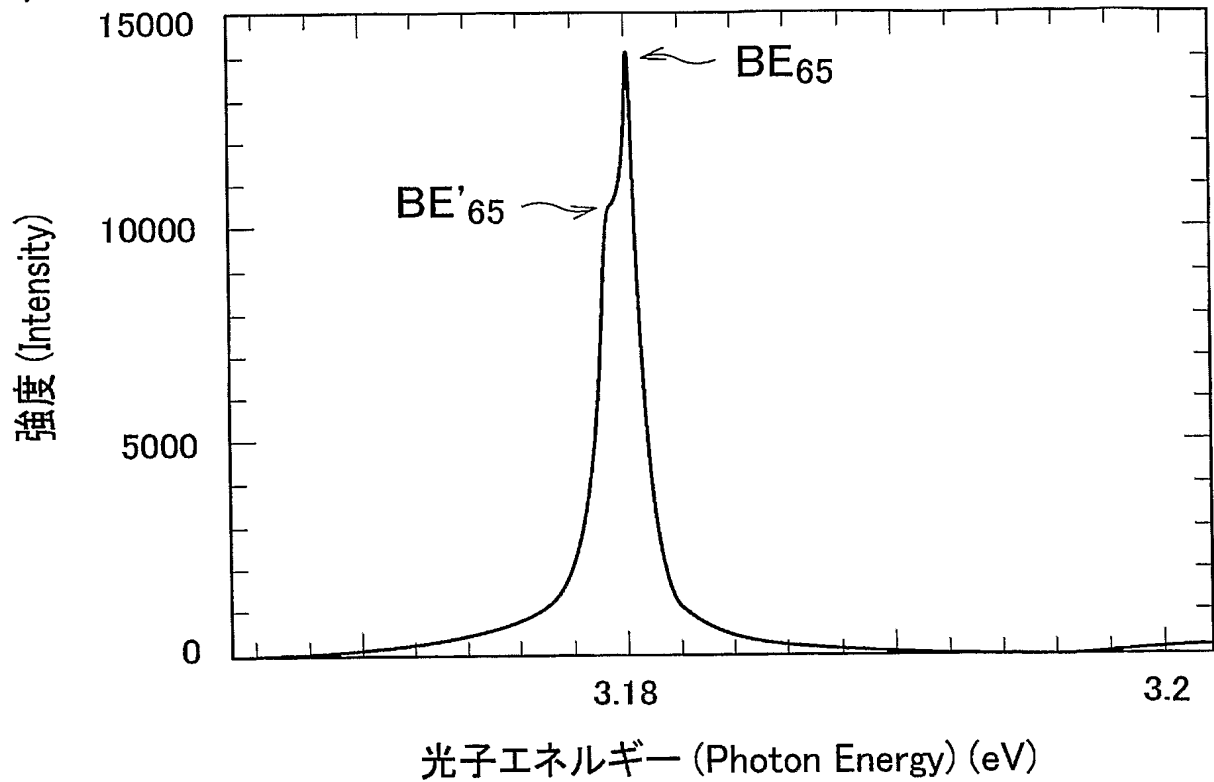
【図 4】



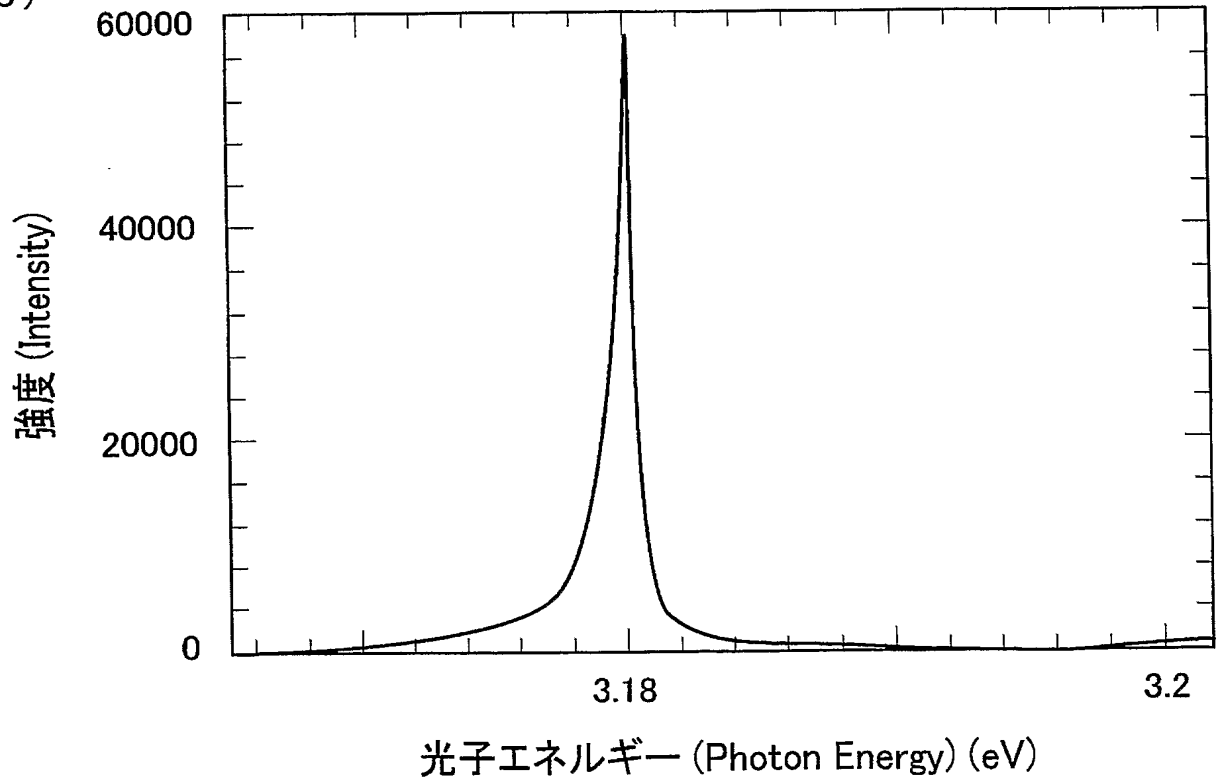


【図 5】

(a)

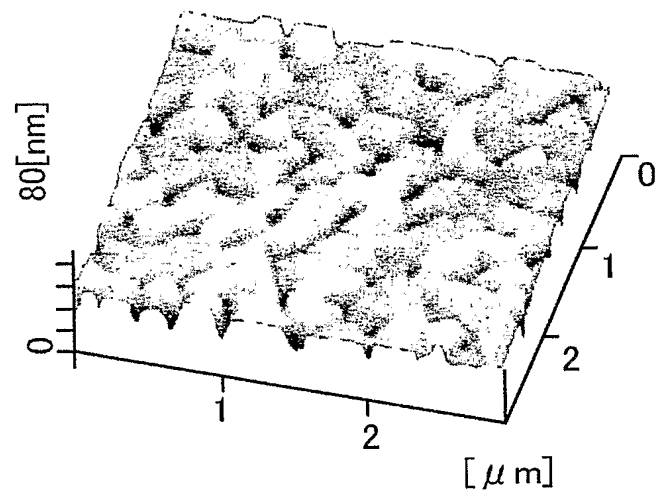


(b)

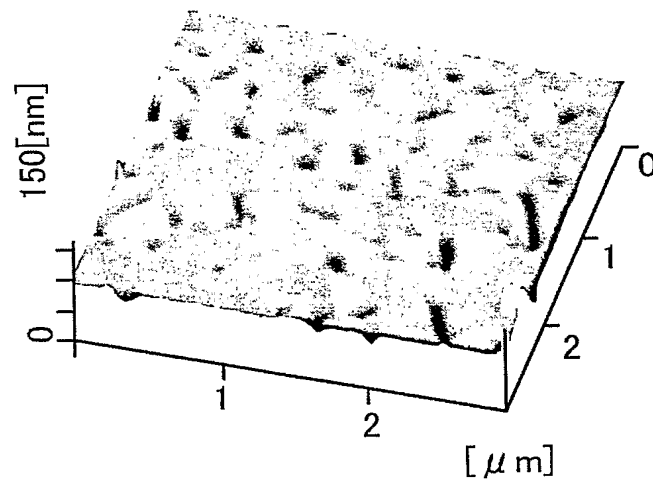


【図 6】

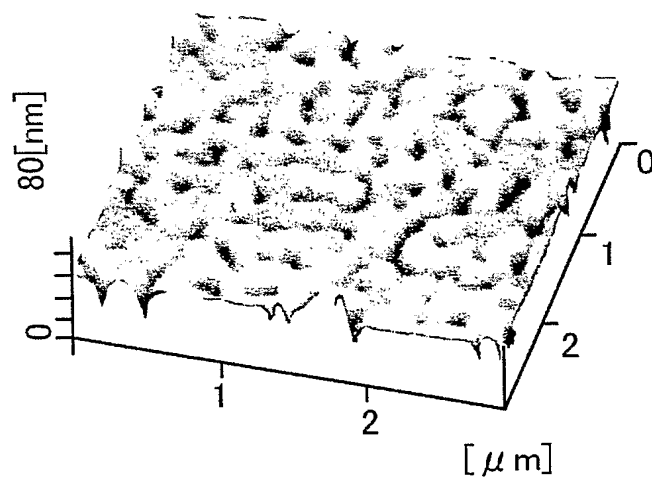
(a)



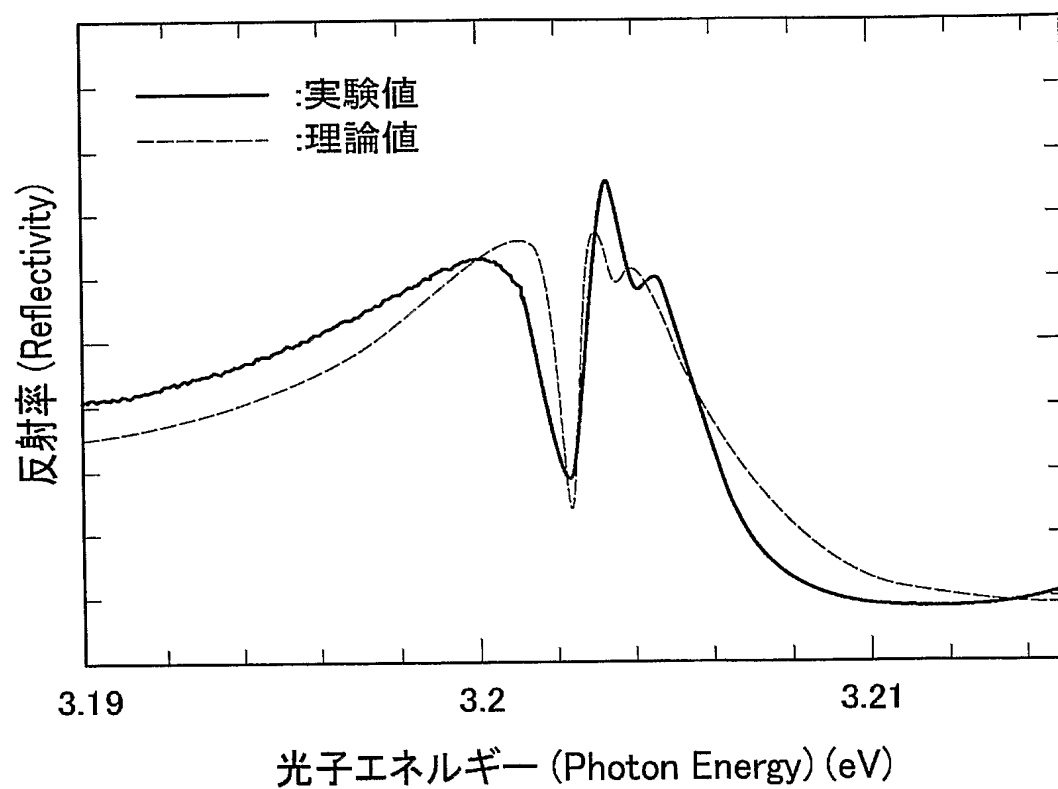
(b)



(c)

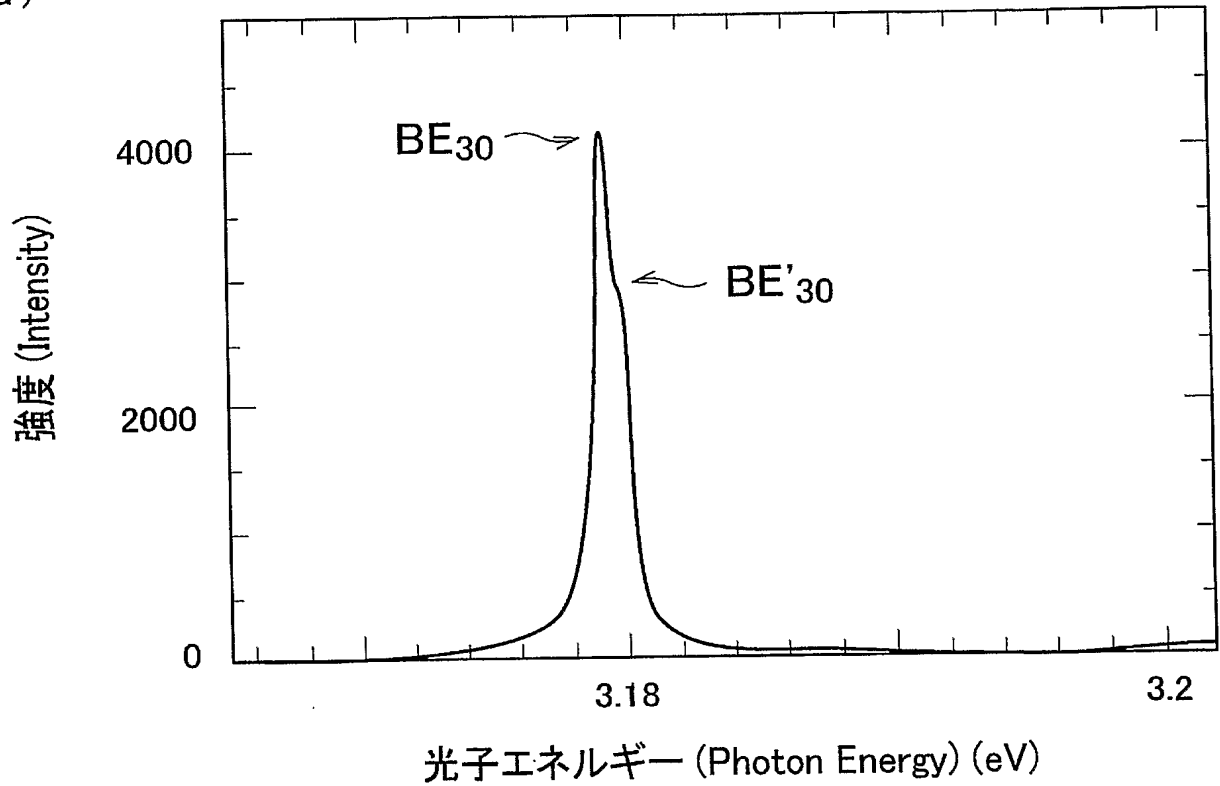


【図 7】

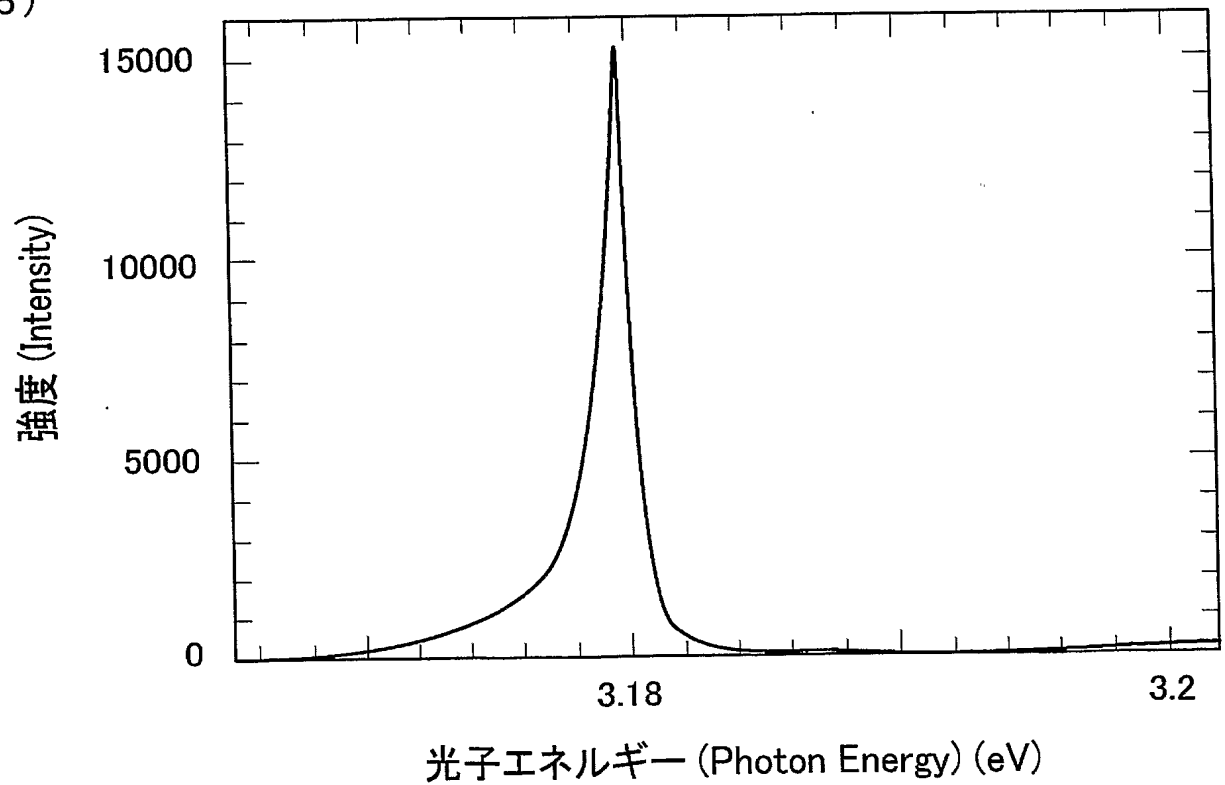


【図 8】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 平坦性および結晶性の高い I - V I I 族半導体単結晶薄膜およびその製造方法を提供する。

【解決手段】  $\text{CaF}_2$  (111) 基板 2 上に、MBE 法によって  $\text{CaF}_2$  buffer 層 3 を形成する。さらに、 $\text{CaF}_2$  buffer 層 3 上に、電子線を照射しながら  $\text{CuCl}$  薄膜を MBE 法によって成長させ、電子線照射膜 1 a を形成する。その後、電子線の照射を止めた状態で、 $\text{CuCl}$  薄膜を MBE 法によって成長させ、電子線非照射膜 1 b を形成する。これにより、電子線照射膜 1 a と電子線非照射膜 1 b とからなる  $\text{CuCl}$  薄膜 1 を形成する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 3 7 4 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 0 3 3 6 0 1 1 5 ]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号  
氏 名 独立行政法人 科学技術振興機構

2. 変更年月日 2 0 0 4 年 4 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号  
氏 名 独立行政法人科学技術振興機構